



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>5</sup> :  A61K 7/032, 7/48, 7/06		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 91/12793  (43) Date de publication internationale: 5 septembre 1991 (05.09.91)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR91/00142            (22) Date de dépôt international: 21 février 1991 (21.02.91)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité:            90/02578 1er mars 1990 (01.03.90) FR</p> <p>(71) Déposant (<i>pour tous les Etats désignés sauf US</i>): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et            (75) Inventeurs/Déposants (<i>US seulement</i>): ARRAUDEAU, Jean-Pierre [FR/FR]; 308, rue Lecourbe, F-75015 Paris (FR). PATRAUD, Jeanne [FR/FR]; Tour Palerme, 1216, boulevard Masséna, F-75013 Paris (FR). PIOT, Bertrand [FR/FR]; 8 bis, boulevard Pereire, F-75017 Paris (FR).</p>		<p>(74) Mandataire: MICHARDIERE, Bernard; Cabinet Peusset, 68, rue d'Hauteville, F-75010 Paris (FR).</p> <p>(81) Etats désignés: AT (brevet européen), AU, BE (brevet européen), CA, CH (brevet européen), DE (brevet européen), DK (brevet européen), ES (brevet européen), FR (brevet européen), GB (brevet européen), GR (brevet européen), IT (brevet européen), JP, LU (brevet européen), NL (brevet européen), SE (brevet européen), US.</p> <p>Publiée  <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p>	
<p>(54) Title: WATER RESISTANT COMPOSITION FOR COATING EYELASHES, AND PREPARATION METHOD THEREFOR</p> <p>(54) Titre: COMPOSITION RESISTANTE A L'EAU POUR LE REVETEMENT DES CILS, ET SON PROCEDE DE PREPARATION</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The disclosed composition containing, in a manner known per se, at least one wax, at least one consistency agent and at least one volatile organic solvent and the optional conventional ingredients (fillers, pigments, vitamins, amino acids, etc.) is characterised in that it contains an aqueous solution of at least one hydrosoluble film-forming polymer (derivatives of keratin, chitine, chitosane, cellulose; acrylic polymers; polyvinylpyrrolidones and vinyl copolymers; natural polymers; ethylene polymers; oxyethyleneated silicones, etc.). The particularity of this mascara is to obtain an increased resistance to water of the product by introducing an aqueous solution of hydrosoluble substances in an anhydrous formulation. The system contains no emulsifying agent and nevertheless allows a stable composition to be obtained containing approximately 10 % water in a completely hydrophobic medium.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>Cette composition contenant, de façon connue, au moins une cire, au moins un agent de consistance et au moins un solvant organique volatil et les ingrédients éventuels classiques (charges, pigments, vitamines, acides aminés, etc.) est caractérisée par le fait qu'elle contient une solution aqueuse d'au moins un polymère filmogène hydrosoluble (dérivés de kératine, de chitine ou de chitosane, de cellulose; polymères acryliques; polyvinylpyrrolidones et copolymères vinyliques; polymères naturels; polymères de l'éthylène; silicones oxyéthylénées, etc.). L'originalité de ce mascara est d'obtenir une augmentation de la résistance à l'eau du produit par l'introduction d'une solution aqueuse de substances hydrosolubles dans une formule anhydre. Le système ne contient pas d'émulsifiant et permet néanmoins d'avoir une composition stable contenant environ 10 % d'eau dans un milieu parfaitement hydrophobe.</p>			

**UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publient des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	ES	Espagne	MC	Madagascar
AU	Australie	FI	Finlande	ML	Malí
BB	Barbade	FR	France	MN	Mongolie
BE	Belgique	GA	Gabon	MR	Mauritanie
BF	Burkina Faso	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
BG	Bulgarie	GN	Guinée	NL	Pays-Bas
BJ	Bénin	GR	Grèce	NO	Norvège
BR	Brésil	HU	Hongrie	PL	Pologne
CA	Canada	IT	Italie	RO	Roumanie
CF	République Centrafricaine	JP	Japon	SD	Soudan
CG	Congo	KP	République populaire démocratique de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KR	République de Corée	SN	Sénégal
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SU	Union soviétique
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TC	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	US	Etats-Unis d'Amérique
DK	Danemark				

## COMPOSITION RESISTANTE A L'EAU POUR LE REVETEMENT DES CILS, ET SON PROCEDE DE PREPARATION.

La présente invention porte sur une composition cosmétique résistante à l'eau, pour le revêtement des cils. Une telle composition, lorsqu'elle est destinée au maquillage des cils, contient généralement des pigments et est alors appelée "mascara" ; dans le cas où elle ne comporte pas de pigments, elle constitue simplement une base de maquillage des cils ou une base traitante pour les cils. La présente invention porte également sur un procédé de préparation de cette nouvelle composition.

Les mascaras résistants à l'eau, qui sont actuellement sur le marché, sont des produits anhydres à base de solvants organiques non-aqueux. L'inconvénient majeur de ces mascaras est leur médiocre propriété d'allongement, inférieure, dans tous les cas, à celle des mascaras non résistants à l'eau. Il existe aussi des mascaras résistants à l'eau se présentant sous la forme d'émulsions eau-dans-l'huile ; cependant, leur résistance à l'eau n'est pas satisfaisante.

La société déposante a constaté, d'une façon tout à fait surprenante, que, lorsqu'on introduit, dans une composition de mascara résistante à l'eau anhydre typique, une solution aqueuse d'au moins un polymère filmogène hydrosoluble, il est possible d'augmenter de façon substantielle la résistance à l'eau du mascara, d'obtenir simultanément une composition qui, bien que contenant de l'eau dans un milieu parfaitement hydrophobe, soit stable sans la présence d'un agent émulsionnant, et également d'obtenir un mascara ayant des propriétés cosmétiques supérieures à celles des mascaras résistants à l'eau connus à ce jour, notamment du point de vue de la rapidité du maquillage, de la facilité d'application, de

l'allongement et du recourbement des cils. Il faut noter que l'addition du polymère filmogène en l'absence d'eau ne permet pas d'améliorer les qualités du mascara. La présence d'eau dans le polymère 5 filmogène est donc nécessaire.

L'introduction d'une solution aqueuse de substances hydrosolubles, ou d'eau, dans des produits cosmétiques normalement anhydres a déjà été décrite, en particulier dans la demande de brevet japonais n° 10 61/83110, mais il s'agit, dans ce cas, d'un produit cosmétique à usage cutané, en particulier d'un rouge à lèvres, dont le but est l'apport de substances hydratantes et le dépôt d'un film gras et humide sur les lèvres ; selon ce document, on disperse de l'eau ou 15 une solution aqueuse d'une substance hydrosoluble, dans un rouge à lèvres ou une base de rouge à lèvres, en présence d'un ou de plusieurs agents dispersants choisis parmi le cholestérol, les phytostérols, les phospholipides et les saponines. La présence d'agents 20 dispersants, tels que les stérols, est indispensable à la réalisation et à la stabilité de ces produits, car lesdits dispersants permettent d'incorporer la phase aqueuse dans la base anhydre.

Il a été vérifié que la composition 25 cosmétique de maquillage pour les cils selon l'invention est tout à fait réalisable en l'absence de stérols, lesquels peuvent être néanmoins présents dans la formule à de très faibles concentrations, par l'intermédiaire de cires.

30 La présente invention a donc pour objet le produit industriel nouveau que constitue une composition résistante à l'eau, pour le revêtement des cils, contenant au moins une cire, au moins un agent de consistance, et au moins un solvant organique volatil, 35 caractérisée par le fait qu'elle contient, en outre, une solution aqueuse d'au moins un polymère filmogène

hydrosoluble.

Le (ou les) polymère(s) filmogène(s) est (ou sont) choisi(s), notamment, dans le groupe formé par :

- les dérivés de kératine, tels que les hydrolysats de kératine et les kératines sulfoniques ;
- 5 - les dérivés de chitine ou de chitosane anioniques, cationiques, amphotères ou non ioniques ;
- 10 - les dérivés de cellulose, tels que l'hydroxy-éthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose, la méthyl cellulose, l'éthylhydroxyéthylcellulose, la carboxyméthylcellulose, ainsi que les dérivés quaternisés de la cellulose ;
- 15 - les polymères acryliques, tels que les polyacrylates et les polyméthacrylates, ainsi que les copolymères acryliques ;
- les polyvinylpyrrolidones et les copolymères vinyliques, tels que le copolymère de l'éther méthylvinyle et de l'anhydride malique, ou le copolymère de l'acétate de vinyle et de l'acide crotonique ;
- 20 - les polymères naturels, tels que :
  - . les gommes arabiques, la gomme de guar, les dérivés du xanthane et la gomme de karaya ;
  - . les alginates et les carraghénates ;
  - . les glycoaminoglycanes, l'acide hyaluronique et ses dérivés ;
- 25 - les polymères de l'éthylène, tels que les polyéthylèneglycols ; et
- 30 - les silicones oxyéthylénées.

La concentration en polymère(s) filmogène(s) hydrosoluble(s) dans la solution aqueuse est comprise notamment entre environ 0,1 et 55 % en poids de 35 matières actives, et la concentration en phase aqueuse, par rapport au poids total de la composition,

est comprise notamment entre environ 1 et 35 % en poids.

La (ou les) cire(s) est (ou sont) choisie(s) notamment parmi les cires animales, végétales, 5 minérales, synthétiques et les fractions diverses de cires naturelles, toutes ces cires ayant, en règle générale, un point de fusion compris entre 60 et 110°C, et une pénétration à l'aiguille, à 25°C, comprise entre environ 3 et 40, telle que mesurée 10 selon la norme américaine ASTM D5 ou selon la norme française NFT 004. Le principe de la mesure de la pénétration d'une aiguille selon ces deux normes consiste à mesurer la profondeur, exprimée en dixièmes de millimètre, à laquelle pénètre une aiguille normalisée 15 (pesant 2,5 g, placée dans un porte-aiguille pesant 47,5 g, soit au total, 50 g), placée sur la cire pendant 5 secondes.

Parmi les cires animales que l'on peut utiliser, on peut citer entre autres les cires 20 d'abeille, les cires de lanoline et les cires d'insecte de Chine. Parmi les cires végétales, on peut citer, entre autres, les cires de Carnauba, de Candelilla, d'Ouricurry, les cires de fibres de liège, les cires de canne à sucre et les cires du Japon. 25 Parmi les cires minérales, on peut citer, en particulier, les paraffines, les cires microcristallines, les cires de lignite (Montan wachs) et les ozokérites. Parmi les cires synthétiques, on peut citer, en particulier, les cires de polyéthylène, les cires obtenues 30 par la synthèse de Fischer et Tropsch, et les polymères cireux ainsi que leurs esters. Toutes ces cires sont bien connues de l'homme du métier.

De préférence, la (ou les) cire(s) utilisée(s) selon l'invention est (ou sont) solide(s) 35 et rigide(s) à une température inférieure à 50°C. De plus, la concentration en cire(s), par rapport au

poids total de la composition, est comprise notamment entre environ 2 et 40 % en poids.

Le (ou les) agent(s) de consistance est (ou sont) choisi(s) notamment dans le groupe formé par les 5 argiles modifiées organiquement, telles que les montmorillonites et les dérivés d'hectorite, par exemple, la bentonite. La concentration en agent(s) de consistance par rapport au poids total de la composition est comprise notamment entre environ 5 et 15 % en 10 poids.

Le (ou les) solvant(s) organique(s) volatil(s) est (ou sont) choisi(s) notamment dans le groupe formé par l'isoparaffine, l'essence de térébenthine, l'alcool isopropylique, l'alcool éthylique, le white spirit et les dérivés de silicium volatils ; la concentration en solvant(s) organique(s) volatil(s) par rapport au poids total de la composition est comprise notamment entre environ 35 et 50 % en poids.

20 Par ailleurs, la composition selon l'invention peut également contenir jusqu'à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition, d'au moins une charge. Les charges sont essentiellement destinées à augmenter les caractéristiques de 25 couvrance du produit et sont notamment les poudres habituellement utilisées dans les produits cosmétiques, telles que le talc, l'amidon, le kaolin et les polyamides.

La composition selon l'invention peut également contenir au moins un pigment, dans une proportion pouvant aller jusqu'à 20 % en poids par rapport au poids total de la composition, suivant la coloration et l'intensité de la coloration que l'on cherche à obtenir. On peut cependant, comme indiqué ci-dessus, 35 envisager de réaliser une composition sans pigments, laquelle constitue alors une base de maquillage des

cils ou une base traitante résistante à l'eau, pour les cils.

Les pigments utilisables sont choisis notamment parmi les pigments minéraux, les pigments organiques, les pigments nacrés et les pigments enrobés.

Parmi les pigments minéraux, on peut citer, à titre d'exemples :

- le dioxyde de titane (rutile ou anatase),  
10 éventuellement traité en surface et codifié dans le Color Index sous la référence CI 77891 ;
- les oxydes de fer noir, jaune, rouge et brun, codifiés sous les références CI 77499, 77492, 77491 ;
- 15 - le violet de manganèse (CI 77742) ;
- le bleu outremer (CI 77007) ;
- l'oxyde de chrome (CI 77288) ;
- l'hydrate de chrome (CI 77289) ; et
- le bleu ferrique (CI 77510).

20 Parmi les pigments organiques, on peut citer, en particulier les pigments certifiés aux Etats-Unis d'Amérique par la FOOD & DRUG ADMINISTRATION sous les dénominations :

- D & C red n° 19 (CI 45170) ;
- 25 - D & C red n° 9 (CI 15585) ;
- D & C red n° 30 (CI 73360) ;
- D & C red n° 3 (CI 45430) ;
- D & C red n° 21 (CI 45380) ;
- D & C red n° 27 (CI 45410) ;
- 30 - D & C red n° 13 (CI 15630) ;
- D & C red n° 7 (CI 15850 - 1) ;
- D & C red n° 6 (CI 15850 - 2) ;
- D & C red n° 36 (CI 12085) ;
- D & C orange n° 10 (CI 45425) ;
- 35 - D & C orange n° 4 (CI 15510) ;
- D & C orange n° 5 (CI 45370) ;

- D & C yellow n° 6 (CI 15985) ;
- D & C yellow n° 5 (CI 19140) ;

ainsi que :

- le noir de carbone (CI 77266) ; et
- 5 - les laques à base de carmin de cochenille (CI 75470).

Les pigments nacrés peuvent être choisis notamment parmi :

- 10 - les pigments nacrés blancs, tels que le mica recouvert d'oxyde de titane, l'oxychlorure de bismuth ; et
- les pigments nacrés colorés, tels que le mica titane avec des oxydes de fer, le mica titane avec du bleu ferrique, ou de l'oxyde de chrome,
- 15 le mica titane avec un pigment organique du type précité, ainsi que ceux à base d'oxychlorure de bismuth ;
- les pigments enrobés tels que ceux obtenus à partir des pigments listés ci-dessus et dont la surface a été traitée par diverses substances comme, par exemple, des acides aminés, des silicones, des sels métalliques ou du collagène.

Les compositions selon l'invention peuvent également contenir, en plus des composants mentionnés 25 précédemment, des ingrédients utilisés de façon classique dans les compositions de maquillage pour les cils, et choisis notamment parmi les adoucissants, les conservateurs, les séquestrants, les parfums, les épaisseurs, les huiles, les silicones, les agents 30 de cohésion, les polymères non-filmogènes, les agents alcalinisants ou acidifiants, et les agents reconnus pour leur action bénéfique sur les cils, tels que les vitamines ou les acides aminés.

La présente invention a également pour objet 35 un procédé de préparation d'une composition résistante à l'eau pour le revêtement des cils, telle qu'elle a

été définie ci-dessus, ce procédé étant caractérisé par le fait que :

- dans une première étape, on mélange les composants de la phase grasse et les éventuels additifs liposolubles ;
- dans une seconde étape, on ajoute au mélange ainsi obtenu, les charges et/ou pigments éventuels, puis le (ou les) solvant(s) organique(s) volatil(s);

10 et

- dans une troisième étape, on disperse dans le mélange résultant, la phase aqueuse contenant le (ou les) polymère(s) filmogène(s) hydrosoluble(s) et les éventuels additifs et/ou ingrédients actifs hydrosolubles.

15 Pour mieux faire comprendre l'objet de l'invention, on va en décrire maintenant, à titre d'exemples purement illustratifs et non limitatifs, plusieurs modes de mise en oeuvre. Les exemples 1 à 9 sont des exemples de formulation de différents mas- 20 caras qui sont préparés conformément au mode opératoire général défini ci-dessus. Ces masques, bien que ne contenant pas d'émulsionnant, sont stables; ils ont été appliqués sur des cils par des utilisatrices et ils ont tous donné satisfaction. Les 25 exemples 10 à 12 décrivent des tests comparatifs et les résultats entre des masques de l'invention et un mascara classique résistant à l'eau, la différence étant la présence, dans les premiers, d'une solution aqueuse de polymère filmogène hydrosoluble.

Exemple 1 :

On prépare un mascara résistant à l'eau formulé comme suit :

Cire de paraffine .....	12	g
35 Alcool de lanoline .....	15	g
Amidon .....	2	g

Oxyde de fer .....	5	g
Isoparaffine .....	45	g
Montmorillonite .....	8	g
Panthénol .....	3	g
5 Pyrrolidone carboxylate de chitosonium, vendu sous la dénomination "KYTAMER PC" par la société "AMERCHOL" .....	3	g
Eau .....	7	g
Conservateurs .....	qs	
10 <u>Exemple 2 :</u>		
On prépare un mascara résistant à l'eau for- mulé comme suit :		
Cire de Carnauba .....	12	g
Alcool de lanoline .....	15	g
15 Amidon .....	2	g
Oxyde de fer .....	5	g
Isoparaffine .....	45	g
Montmorillonite .....	8	g
Hydrolysat de kératine vendu sous la 20 dénomination "KERASOL" par la société "CRODA CHEMICALS".....	2,5	g
Eau .....	10,5	g
Conservateurs .....	qs	
<u>Exemple 3 :</u>		
25 On prépare un mascara résistant à l'eau for- mulé comme suit :		
Cire d'abeille naturelle .....	12	g
Paraffine .....	15	g
Amidon .....	2	g
30 Oxyde de fer .....	5	g
Isoparaffine .....	45	g
Montmorillonite .....	8	g
Cystéine .....	0,5	g
Hydroxyproline .....	0,5	g
35 Copolymère méthochlorure de vinylimidazolinium/ pyrrolidone vinylique (rapport en poids : 30/70),		

10

vendu sous la dénomination "LUVIQUAT FC 370" par	
la société "BASF" .....	4 g
Eau .....	8 g
Conservateurs .....	qs

5 Exemple 4 :

On prépare un mascara résistant à l'eau formulé comme suit :

Paraffine .....	12 g
Alcool de lanoline .....	15 g
10 Talc .....	2 g
Oxyde de fer .....	5 g
Isoparaffine .....	45 g
Montmorillonite .....	8 g
Copolymère acrylamide/chlorure de diméthyl	
15 diallylammonium en solution dans l'eau, à	
7 % de matières sèches, vendu sous la	
dénomination "MERQUAT 550" par la société	
"MERCK" .....	2 g
Eau .....	11 g
20 Conservateurs .....	qs

Exemple 5 :

On prépare un mascara résistant à l'eau formulé comme suit :

Cire d'abeille modifiée .....	10 g
25 Paraffine .....	10 g
Amidon .....	2 g
Oxyde de fer .....	7 g
Isoparaffine .....	50 g
Montmorillonite .....	8 g
30 Hydroxyéthylcellulose/chlorure de diallyl	
diméthyl ammonium, vendu sous la dénomination	
"CELQUAT L200" par la société	
"NATIONAL STARCH" .....	1,5 g
Eau .....	11,5 g
35 Conservateurs .....	qs

Exemple 6 :

On prépare un mascara résistant à l'eau formulé comme suit :

5	Cire d'abeille naturelle .....	10	g
5	Paraffine .....	6	g
	Ozokérite .....	6	g
	Talc .....	2	g
	Oxyde de fer .....	5	g
	Montmorillonite .....	8	g
10	Isoparaffine .....	50	g
	Copolymère de pyrrolidone vinylique/acétate de vinyle, vendu sous la dénomination "PVP/VA W-735" par la société "GAF CORP." .....	3	g
	Eau .....	10	g
15	Conservateurs .....	qs	

Exemple 7 :

On prépare un mascara résistant à l'eau formulé comme suit :

20	Cire de paraffine .....	10	g
20	Alcool de lanoline .....	13	g
	Amidon .....	2	g
	Oxyde de fer .....	5	g
	Isoparaffine .....	41,5	g
	Montmorillonite .....	8	g
25	Panthénol .....	5	g
	Gomme arabique .....	8,5	g
	Eau .....	7	g
	Conservateurs .....	qs	

Exemple 8 :

30 On prépare un mascara résistant à l'eau formulé comme suit :

35	Cire de paraffine .....	12	g
	Acide stéarique .....	17	g
	Amidon .....	1	g
	Oxyde de fer .....	5	g
	Isoparaffine .....	44,5	g

12

	Montmorillonite .....	10	g
	Pyrrolidone carboxylate de chitosonium, vendu sous		
	la dénomination "KYTAMER PC" par la société		
	"AMERCHOL" .....	1,5	g
5	Eau .....	9	g
	Conservateurs .....	qs	

Exemple 9 :

On prépare un mascara résistant à l'eau formulé comme suit :

	Cire de paraffine .....	12	g
	Acide oléique .....	12	g
	Huile végétale .....	6	g
	Amidon .....	1	g
15	Oxyde de fer .....	5	g
	Isoparaffine .....	41	g
	Montmorillonite .....	10	g
	Hydroxyproline .....	0,5	g
	Cystéine .....	0,5	g
20	Hydroxypropylméthylcellulose vendue sous la		
	dénomination "METHOCEL E" par la société		
	"DOW CHEMICAL" .....	2	g
	Eau .....	10	g
	Conservateurs .....	qs	

EXEMPLE 10

On prépare un mascara résistant à l'eau formulé comme suit :

	Cire d'abeilles naturelle .....	12	g
	Paraffine .....	10	g
30	Cire de Carnauba .....	7	g
	Amidon .....	2	g
	Oxyde de fer .....	5	g
	Isoparaffine .....	47,8	g
	Montmorillonite .....	7,5	g
35	Glutamate de chitosane vendu sous		
	la dénomination "SEA CURE 110"		

13

par la société "PROTAN" .....	0,7 g
Eau .....	8 g
Conservateurs .....	qs

Exemple 11 : (Comparatif)

5 On a demandé à 86 utilisatrices de tester successivement les deux mascaras suivants, l'applicateur étant identique :

1) Mascara A : mascara classique résistant à l'eau, ayant la formulation suivante :

10 Cire de Carnauba .....	13,8 g
Alcool de lanoline .....	17,2 g
Amidon .....	2,3 g
Oxyde de fer .....	5,7 g
Isoparaffine .....	51,8 g

15 Montmorillonite .....

2) Mascara B : mascara selon l'invention correspondant à la formulation du mascara "A" où l'on a ajouté 10 % en poids, d'une solution aqueuse (à 13 % en poids de matières sèches)

20 d'un hydrolysat de kératine vendu sous la dénomination "KERASOL" par la société "CRODA CHEMICALS".

On leur a ensuite demandé de donner leur avis sur différents paramètres, et de noter sur 10 ces 25 deux mascaras, critère par critère, et globalement. Les avis exprimés en pourcentage et les notes ainsi données figurent dans le Tableau ci-après :

Paramètres		Mascara A % des avis exprimés	Mascara B % des avis exprimés
Facilité d'application	Facile	51	71
	Assez facile	19	14
	Plutôt difficile	17	14
	Difficile	13	1
	Note moyenne/10	6,36	7,40
Charge	Bonne	44	61
	Trop importante	20	22
	Insuffisante	34	15
	Irrégulière	2	2
	Note moyenne/10	6,03	7,06
Allongement	Bon	46	64
	Assez bon	21	20
	Insuffisant	22	12
	"Inexistant"	11	4
	Note moyenne/10	6,42	7,45
Recourbement	Bon	44	63
	Moyen	36	28
	Insuffisant	20	9
	Note moyenne/10	6,30	7,34

Ce tableau montre que le mascara B est au total nettement préféré au mascara A.

Exemple 12 : (Comparatif)

On compare la rémanence à l'eau de 5 différents mascaras.

Le test effectué est basé sur le fait que l'énergie des ultrasons transmise par l'eau engendre, sur le cil maquillé, des cavitations qui ont pour effet de le nettoyer. L'intérêt de cette technique, 10 par rapport à l'action d'un courant d'eau sur le cil, réside dans sa rapidité.

Le mode opératoire général est le suivant : 5 cils humains d'une même personne sont fixés par leur racine à une plaque de carton. Les cils sont maquillés 15 manuellement avec un mascara et ils sont mis à sécher pendant 15 minutes. Ensuite, ils sont immergés dans une cuve remplie d'eau et soumis aux ultrasons pendant 5 minutes, puis pendant 7 autres minutes. Des photographies sont prises avant le maquillage, juste avant 20 l'immersion et au bout des 10 minutes d'immersion. Un agrandissement des clichés suivi d'une étude planimétrique permet, par comparaison, de connaître la perte du mascara au bout de 10 minutes.

On soumet à ce test les mascaras A et B tels 25 que définis à l'exemple 10, et un mascara C (selon l'invention), dans lequel la solution d'hydrolysat de kératine à 13 % en poids de matières sèches du mascara B est remplacée par une solution aqueuse à 3 % en poids de matières sèches d'un copolymère 30 (hydroxyéthylcellulose quaternisée/polymère acrylique) (rapport pondéral 1/5). On mesure le pourcentage P de perte de mascara sur des cils immergés dans une cuve à ultrasons pendant 10 minutes suivant la procédure expérimentale ci-dessus définie. Les résultats sont 35 consignés dans le tableau ci-après :

Mascara	P
A	45
B	23
C	18

5

Les pourcentages de perte au bout de 10 minutes montrent de très bonnes caractéristiques de résistance à l'eau pour les mascaras B et C selon l'invention. On suppose que les polymères hydrosolubles et filmogènes incorporés, conformément à l'invention, plastifient la structure du mascara et augmentent sa rémanence à l'eau.

Exemple 13 : (Comparatif)

La comparaison des photographies en microscopie électronique de cils enrobés des mascaras A et B, tels que définis à l'exemple 10, montre, avec le mascara B selon l'invention, un gainage du cil après maquillage plus homogène et plus régulier qu'avec le mascara A.

20 EXEMPLE 14 : (Comparatif)

On a préparé deux mascaras D et E contenant comme polymère filmogène du pyrrolidone carboxylate de chitosonium vendu sous la dénomination "KYTAMER PC" par la société "AMERCHOL" dans le mascara D, le polymère étant introduit sous forme de solution dans l'eau et le mascara E sous forme anhydre.

Ces deux mascaras ont la composition suivante :

Constituants	D	E
5	Cire de paraffine	22,0
	Acide stéarique	3,0
	Amidon	1,0
	Oxyde de fer	5,0
	Isoparaffine	48,50
	Montmorillonite	10,0
10	Pyrrolidone carboxylate de chitosonium vendu sous la dénomination "KYTAMER PC" par la société "AMERCHOL"	1,50
	Eau	9,00
		-

La comparaison de photographies au micro-  
 15 scope d'une couche de mascara D et de mascara E montre  
 que le mascara D est une pâte souple homogène, tandis  
 que le mascara E est hétérogène et présente des grains  
 durs de polymère filmogène non solubilisé.

REVENDICATIONS

1 - Composition résistante à l'eau, pour le revêtement des cils, contenant au moins une cire, au moins un agent de consistance, et au moins un solvant organique volatil, caractérisée par le fait qu'elle contient, en outre, une solution aqueuse d'au moins un polymère filmogène hydrosoluble.

2 - Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le (ou les) polymère(s) filmogène(s) est (ou sont) choisi(s) dans le groupe formé par les dérivés de kératine ; les dérivés de chitine ou de chitosane, anioniques, cationiques, amphotères ou non-ioniques ; les dérivés de cellulose ; les polymères et copolymères acryliques ; les polyvinylpyrrolidones et les copolymères vinyliques ; les polymères naturels ; les polymères de l'éthylène ; et les silicones oxyéthylénées.

3 - Composition selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée par le fait que la concentration en polymère(s) filmogène(s) hydrosoluble(s) dans la solution aqueuse est comprise entre 0,1 et 55 % en poids de matières actives.

4 - Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait qu'elle renferme 1 à 25 35 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de solution aqueuse d'au moins un polymère filmogène hydrosoluble.

5 - Composition selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que la (ou les) cire(s) est (sont) choisie(s) dans le groupe formé par les cires animales, végétales, minérales, synthétiques, et les fractions diverses de cires naturelles, toutes ces cires ayant un point de fusion compris entre 60 et 110°C et une pénétration à 35 l'aiguille, à 25°C, comprise entre 3 et 40, telle que mesurée selon les normes ASTM D5 ou NFT 004.

6 - Composition selon la revendication 5, caractérisée par le fait que la (ou les) cire(s) est (ou sont) solide(s) et rigide(s) à une température inférieure à 50°C.

5 7 - Composition selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait que la concentration en cire(s) par rapport au poids total de la composition est comprise entre 2 et 40 % en poids.

10 8 - Composition selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait que l' (les) agent(s) de consistance est (sont) choisi(s) dans le groupe formé par les argiles modifiées organiquement.

15 9 - Composition selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée par le fait que la concentration en agent(s) de consistance par rapport au poids total de la composition est comprise entre 5 et 15 % en poids.

20 10 - Composition selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée par le fait que le (ou les) solvant(s) organique(s) volatil(s) est (ou sont) choisi(s) dans le groupe formé par l'isoparaffine, l'essence de térébenthine, l'alcool isopropylique, l'alcool éthylique, le white spirit et les dérivés de silicone volatils.

25 11 - Composition selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisée par le fait que la concentration en solvant(s) organique(s) volatil(s) par rapport au poids total de la composition est comprise entre 35 et 50 % en poids.

30 12 - Composition selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée par le fait qu'elle contient jusqu'à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition, d'au moins une charge pulvérulente choisie dans le groupe formé par le talc, l'amidon, le 35 kaolin et les polyamides.

13 - Composition selon l'une des revendications

20

1 à 12, caractérisée par le fait qu'elle contient jusqu'à 20 % en poids, par rapport au poids total de la composition, d'au moins un pigment choisi dans le groupe formé par les pigments minéraux, les pigments 5 organiques, les pigments nacrés et les pigments enrobés.

14 - Composition selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un additif classique dans les compositions de 10 maquillage pour les cils, choisi dans le groupe formé par les adoucissants, les conservateurs, les séquestrants, les parfums, les épaississants, les huiles, les silicones, les agents de cohésion, les polymères non-filmogènes, les agents alcalinisants ou 15 acidifiants, les vitamines et les acides aminés.

15 - Procédé de préparation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé par le fait que :

- dans une première étape, on mélange les 20 composants de la phase grasse et les éventuels additifs liposolubles ;
- dans une seconde étape, on ajoute au mélange ainsi obtenu, les charges et/ou pigments éventuels, puis le (ou les) solvant(s) 25 organique(s) volatil(s) ;

et

- dans une troisième étape, on disperse dans le mélange résultant la phase aqueuse contenant le (ou les) polymère(s) filmogène(s) 30 hydrosoluble(s) et les éventuels additifs et/ou ingrédients actifs hydrosolubles.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/FR 91/00142

1. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all)

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int.Cl.<sup>5</sup> A 61 K 7/032, A 61 K 7/48, A 61 K 7/06

**II. FIELDS SEARCHED**

**Minimum Documentation Searched**

Classification System	Classification Symbols
Int.Cl.	5 A 61 K

**Documentation Searched other than Minimum Documentation  
to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched\***

### III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>
X	GB,A,2216797 (L'OREAL) 18 October 1989 see page 1, line 1 - page 11, line 28; example 1	1-5,7-11
X	---	---
X	GB,A,2124081 (L'OREAL) 15 February 1984 see the whole document	1-5,7-11
X	---	---
X	FR,A,2528699 (L'OREAL) 23 December 1983 see page 1, line 3 - page 24, line 30; example 7; claims 1-5	1-5,7-11
X	---	---
X	WPI, File Supplier, AN = 83-829918, Derwent Publications Ltd, (London, GB), & JP,A,58180412 (KOBAYASHI KOSEI K.K.) 21 October 1983 see the abstract	1-5,7-11
X	---	---
X	GB,A,2167301 (L'OREAL) 29 May 1986 see page 1, line 1 - page 4, line 39; example 2	1-5,7-11
	-----	-----

◦ Special categorisation of cited documents: 19

**"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance**

**"E"** earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another invention or other special reasons (as specified).

**"O"** document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

**"P"** document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

DATE WHEN THIS PROPERTY WAS BUILT: 19

**"T"** later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the

document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

#### **IV. CERTIFICATION**

Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report
18 April 1991 (18.04.91)	30 May 1991 (30.05.91)
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer
EUROPEAN PATENT OFFICE	

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

FR 9100142  
SA 45482

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.  
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 22/05/91  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report.	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
GB-A- 2216797	18-10-89	AU-A-	3249689	12-10-89
		BE-A-	1001765	27-02-90
		DE-A-	3911197	26-10-89
		FR-A-	2629713	13-10-89
		JP-A-	2204405	14-08-90
		NL-A-	8900858	01-11-89
GB-A- 2124081	15-02-84	CA-A-	1204061	06-05-86
FR-A- 2528699	23-12-83	LU-A-	84210	07-03-84
		AU-B-	559588	12-03-87
		AU-A-	1586183	22-12-83
		BE-A-	897050	15-12-83
		CA-A-	1208832	29-07-86
		CH-A-	658186	31-10-86
		DE-A-	3321650	22-12-83
		GB-A, B	2123290	01-02-84
		JP-A-	59007107	14-01-84
		NL-A-	8302171	16-01-84
		US-A-	4871536	03-10-89
GB-A- 2167301	29-05-86	FR-A-	2573305	23-05-86
		AU-B-	578767	03-11-88
		AU-A-	5026685	29-05-86
		BE-A-	903669	20-05-86
		CA-A-	1253083	25-04-89
		CH-A-	666615	15-08-88
		DE-A, C	3541008	22-05-86
		JP-C-	1585861	31-10-90
		JP-B-	2012923	30-03-90
		JP-A-	61171412	02-08-86
		NL-A-	8503200	16-06-86

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale N° PCT/FR 91/00142

## I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) <sup>1</sup>

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

CIB<sup>5</sup>: A 61 K 7/032, A 61 K 7/48, A 61 K 7/06

## II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée <sup>2</sup>

Systeme de classification	Symboles de classification
CIB <sup>5</sup>	A 61 K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté <sup>3</sup>

## III. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS <sup>4</sup>

Catégorie <sup>5</sup>	Identification des documents cités, <sup>11</sup> avec indication, si nécessaire, des passages pertinents <sup>12</sup>	N° des revendications visées <sup>13</sup>
X	GB, A, 2216797 (L'OREAL) 18 octobre 1989 voir page 1, ligne 1 - page 11, ligne 28; exemple 1 --	1-5,7-11
X	GB, A, 2124081 (L'OREAL) 15 février 1984 voir le document en entier --	1-5,7-11
X	FR, A, 2528699 (L'OREAL) 23 décembre 1983 voir page 1, ligne 3 - page 24, ligne 30; exemple 7; revendications 1-5 --	1-5,7-11
X	WPI, File Supplier, AN = 83-829918, Derwent Publications Ltd, (Londres, GB), & JP, A, 58180412 (KOBAYASHI KOSEI K.K.) 21 octobre 1983 voir le résumé --	1-5,7-11
		/.

- Catégories spéciales de documents cités: <sup>11</sup>
- « A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- « E » document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- « L » document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- « O » document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- « P » document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- « T » document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- « X » document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive
- « Y » document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.
- « & » document qui fait partie de la même famille de brevets

## IV. CERTIFICATION

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  18 avril 1991	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  30.05.91
Administration chargée de la recherche internationale  OFFICE EUROPEEN DES BREVETS	Signature du fonctionnaire autorisé  Danielle van der Haas

III. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		(SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDICIES SUR LA DEUXIÈME FEUILLE)
Catégorie*	Identification des documents cités, avec indication, si nécessaire, des passages pertinents	N° des revendications visées
X	GB, A, 2167301 (L'OREAL) 29 mai 1986 voir page 1, ligne 1 - page 4, ligne 39; exemple 2 -----	1-5,7-11

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE  
RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.

FR 9100142  
SA 45482

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 22/05/91

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB-A- 2216797	18-10-89	AU-A- 3249689 BE-A- 1001765 DE-A- 3911197 FR-A- 2629713 JP-A- 2204405 NL-A- 8900858	12-10-89 27-02-90 26-10-89 13-10-89 14-08-90 01-11-89
GB-A- 2124081	15-02-84	CA-A- 1204061	06-05-86
FR-A- 2528699	23-12-83	LU-A- 84210 AU-B- 559588 AU-A- 1586183 BE-A- 897050 CA-A- 1208832 CH-A- 658186 DE-A- 3321650 GB-A, B 2123290 JP-A- 59007107 NL-A- 8302171 US-A- 4871536	07-03-84 12-03-87 22-12-83 15-12-83 29-07-86 31-10-86 22-12-83 01-02-84 14-01-84 16-01-84 03-10-89
GB-A- 2167301	29-05-86	FR-A- 2573305 AU-B- 578767 AU-A- 5026685 BE-A- 903669 CA-A- 1253083 CH-A- 666615 DE-A, C 3541008 JP-C- 1585861 JP-B- 2012923 JP-A- 61171412 NL-A- 8503200	23-05-86 03-11-88 29-05-86 20-05-86 25-04-89 15-08-88 22-05-86 31-10-90 30-03-90 02-08-86 16-06-86